PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-257762

(43) Date of publication of application: 18.11.1991

(51)Int.CI.

H01M 8/04

(21)Application number : 02-056870

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing:

07.03.1990

(72)Inventor: IWASA NOBUHIRO

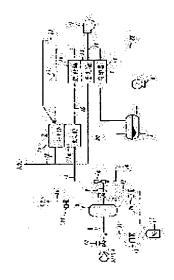
TAGUMA YOSHIYUKI

(54) FUEL CELL POWER GENERATING SYSTEM, AND ITS NITROGEN PURGE METHOD AND TEMPERATURE RAISING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To carry out nitrogen purging in a short time by feeding the nitrogen from a nitrogen feeding pipe from the downstream side of a desulfurizer through a cutoff valve.

CONSTITUTION: A nitrogen feeding pipe 23 linking to a nitrogen device 11 provided at the downstream side of a desulfurizer 3 through a cutoff valve 24 is provided, and when the system is stopped, the cutoff valves 10 and 25 on material fuel feeding pipes 8 and 9 are closed, and at the same time, a cutoff valve 27 on an atmosphere discharge pipe 26 is opened while cutoff valves 13 and 24 on nitrogen feeding pipes 12 and 23 are opened, so as to start the nitrogen purging in an inflammable gas system. That is, the desulfurizer 3 and the inflammable gas system at the rear stream side including a reformer 2 and a fuel cell main body 1 are separated from each other, and the nitrogen purging is carried out. As a result, the hydrocarbon fuel in the desulfurizer 3 is never fed to the reformer 2 after the nitrogen purging is started. Consequently, the nitrogen purging in the inflammable gas system at the rear stream side including the reformer 2 and the fuel cell main body 1 can be finished in a short time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

① 特許出願公開

◎ 公開特許公報(A) 平3-257762

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

@公開 平成3年(1991)11月18日

H 01 M 8/04

S 9062-4K J 9062-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

②特 願 平2-56870

@出 願 平2(1990)3月7日

⑩発 明 者 岩 佐 信 弘 大阪府大阪市西区千代崎3丁目2番95号 大阪瓦斯株式会

社エネルギー変換技術室内

@発 明 者 田 熊 良 行 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株

式会社神戸製作所内

①出 願 人 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号

⑪出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

19代 理 人 弁理士 大岩 增雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

燃料電池発電システム及び

その窒素パージ方法並びに昇温方法

2. 特許請求の範囲

(1) 燃料電池本体と、原燃料を水蒸気と反応させて水素ガスを生成する改質器と、前記改質器の上流側に配設された脱硫器とから構成される燃料電池発電システムにおいて、前記脱硫器の下流側にしゃ断弁を介して配設された窒素設備につながる窒素供給管を備えたことを特徴とする燃料電池発電システム。

発電システムの窒素パージ方法。

(3) 燃料電池本体と、原燃料を水蒸気と反応させて水素ガスを生成する改質器と、前記改質器のの上流側に配設された脱硫器とから構成される燃料に 他発電システムにおいて、前記脱硫器の下流側に しゃ断弁を介して窒素 設備につながる 窒素 供給管を接続し、システムの起動時に前記改質器の下流側から前記改質器へへを開いて前記脱硫器の昇温を行うようにした方法の昇温を行うように とき特徴とする燃料電池発電システムの昇温方法。 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は原燃料、例えば炭化水素燃料を水蒸気と反応させて水素がすを生成する燃料電池発電システムに関するものである。

〔従来の技術〕

原燃料、例えば炭化水素燃料を水蒸気と反応させて水素ガスを生成する改質装置は、都市ガスブラント、アンモニア合成ブラント等の産業用に広く使用されている。最近実用化を目指して盛んに

開発が進められている燃料電池発電プラントにも 改質装置が使用されている。改質装置は、触媒を 用いて上記の反応(改質反応)を行わせる改質器 の他、前処理工程として燃料中の硫黄(S)成分 を除去する脱硫器を含む。このような改質装置を ・使用した燃料電池発電システムの従来技術として、 例えば昭和63年9月・新エネルギー総合開発機構 発行「昭和62年度研究成果年報(Ⅱ)に開示され たものがあり、その概要を第3図に示す。第3図 において、(I) は燃料極(la), 空気板(lb), 冷却 (1c)から成る燃料電池本体、(2)は炭化水素燃料 (原燃料)を水蒸気と反応させて水素を多く含む 改質ガスを生成する改質器で、反応部(2a)とバー ナ部(2b)とで構成されている。(3)は原燃料中の流 贯 (S) 成分を除去する脱硫器. 40 は原燃料を水 蒸気と混合昇圧するエジェクタ。(5)は水蒸気分離 器。(6)は電池冷却水ポンプ。(7)は空気プロワ。(8)。 (9) は原燃料供給管、のは原燃料供給管(8) 上に設け ・たしゃ断弁、のは窒素設備、のは窒素供給管、の は窒素供給管凹上に設けたしゃ断弁。COはスチー

ム供給管、09 は混合ガス供給管、08 は改質ガス供給管、07 は排可燃ガス管、08 は排ガス管、09 は反応空気供給管、09 は排空気管、(21) は燃焼空気供給管、(22) は電池冷却水管である。

次に上記のように構成された従来のシステムの 動作に付いて説明する。燃料電池本体⑴は燃料極 (la)、空気極(lb)、冷却器(lc)より構成され、燃 料極(la)に水素を多く含む改質ガス、空気極(lb) に空気を供給して酸化還元反応を行わせることに より電力を外部に取り出す。 燃料極 (la) には反応 用に水素を必要とし、このため、炭化水素燃料を 水素リッチガスに改質する改質器(2)が組み合わさ れる。まず、天然ガス等の炭化水素燃料(原燃料) が入口の原燃料供給管(8)を経て脱硫器(3)に供給さ れる。原燃料の中に含まれる硫黄(S)分が改質 触媒を被毒させる恐れがあるため、脱硫器(3)が設 置され、ここで、原燃料中の硫黄(S)分を吸着 除去される。第3回に示す脱硫器(3)は、常温吸着 型であり、硫黄(S)分の吸着剤として活性炭や 金属系触媒などが使用される。脱硫器(3)を出た原

燃料は原燃料供給管(9)を経てエジェクタ(4)に送ら れる。エジェクタ(4)は水蒸気分離器(5)から供給さ れる高圧のスチームを駆動力として、原燃料をス チムと混合昇圧する機能を有する。エジェクタ (4) において、原燃料とスチームが混合したあと、そ の混合ガス供給管的を通って改質器(2)の反応部 (2a)に送られる。 反応部(2a)には改質触媒が充塡 され, そこで視合ガスはパーナ部(2b)より熱を与 えられて改質反応を生じ、水素を主成分とする改 質ガスに変換される。得られた改質ガスは、改質 ガス供給管的を通って燃料電池本体(1)の燃料極 (la)に供給され、そこで反応に消費される。消費 された残りの余剰燃料は、排可燃ガス管のを通っ て改質器(2)のパーナ部(2b)に送られ、そこで燃焼 されて反応部(2a)に対し熱が与えられる。バーナ 部(2b)から排出される燃焼排ガスは、排ガス管® を経て大気に放出される。空気プロワのからの空 気の一部は反応空気供給管のを経て燃料電池本体 (I)の空気極(1b)に供給され、そこで酸化反応に供 される。前述の燃料極(la)への改質ガス供給,及

び空気極(1b)への空気の供給によって、燃料電池 本体(1)内で酸化還元反応が行われ、電気出力が外 部に取り出される。空気極(1b)で消費された残り の空気は、排空気管のを通ったあと、バーナ部 (2b) からの排ガス管 OB に合流して大気に放出され る。空気ブロワ何からの残りの空気は、燃焼空気 供給 管(21)を通って改質器(2)のバーナ部(2b)へ供・ 給され、そこで燃焼用空気として消費される。燃 料電池本体(1)には、反応熱を除去する目的で冷却 器(1c)が配置され、ここに電池冷却水が通水され る。 電池冷却水は水蒸気分離器(5),電池冷却水ボ ンプ(6), 電池冷却水管(22)から構成されるループ を循環し、燃料電池本体(1)の冷却器(1c)で奪われ た然はスチームの形で水蒸気分離器切に回収され る。発生したスチームは、スチーム供給管のを経 てエジェクタ (4) に供給され、前述の原燃料との混 合に使用される。

さて、このような燃料電池発電システムにおいて、システムが停止するとき、系内に可燃ガスを 残したままだと安全上問題があるため、系内の窒

素パージ用に窒素節義のが設置される。システム が停止したとき、原燃料供給管(8)上のしゃ断弁 00 を閉じ、窒素供給管団上のしゃ断弁母を開いて窒 素設備切からの窒素を系内に送り込み、系内の可 燃ガスを外部に追い出す。脱硫器(3)の上流側から 窒素を供給することにより、可燃ガスを含む殆ど 全ての機器、配管に対し窒素パージを行うことが できる。可燃ガス系統の窒素置換を十分に行うた めに、系統容積の数倍の量の窒素パージが行われ る。窒素パージ開始後、脱硫器(3)の容積分のパー ジが終了するまでの間はエジェクタ(4)を介してス チームを供給し続け、脱硫器(3)の容積分のパージ 終了後はスチーム供給を停止する。(スチーム供 給の遮断機構の図示は省略する)これは、窒素パ - ジにより脱硫器 (3) から押し出されてきた炭化水 素燃料が適正な量のスチームを伴って正常な改質 反応を継続することを期待するもので、脱硫器(3) の容積分パージが終了すればその必要はないもの としてスチームを停止させる。もし炭化水素燃料 がスチームを伴わずに高温の改質器(2)の反応部

テム停止時に脱硫器(3)の上流側から窒素パージを 行わせるものであり、脱硫器(3)に使用される常温 の吸着型の触媒(脱硫触媒)は炭化水素燃料を吸 着する性質を有するため、脱硫器(3)内の窒素パー ジに時間を要するという問題があった。金属系触 媒を使用した脱硫器(3)について、都市ガス13A を原燃料として運転した後窒素パージをかけたと きの脱硫器(3) 出口ガス成分を瀕定した結果の一例 を第4図に示す。都市ガス13Aのガス成分は、 メタン (СН 4) 8 8 %, エタン (С. Н 4) 6 %. プロパン (C, H_{*}) 4 %. ブタン (C, H_{1*}) 2 %, 脱硫器(3)容積は約0.6 m³, 窒素パージ流量 は約20Nm²/トである。脱硫触媒に吸着性が - なければ、窒素パージによる脱硫器(3)内可燃ガス 追い出しは数分程度で完了する筈であるが、第4 図によれば、特に高分子量成分であるプタンが長 時間にわたりゆっくりと排出され、数時間を経て もなお窒素置換が十分に行われていないことが示 されている。これは脱硫触媒が都市ガス中の高分

子量成分(ブタン等)を吸着する性質を有し、窒

(2a)に供給されると、そこで炭化水素が分解して 改質触媒上にカーボン折出を起こし、運転上種々 の弊害をもたらせる。必要量の窒素が供給されれ ば、しゃ断弁のを閉じて窒素パージを終了し、シ ステムは停止状態へ移行する。窒素パージ完了後 のシステム停止中は、そのまま系内を窒素で封じ 込めておくか、或は外部から空気が侵入しない程 度に微量の窒素パージを行うか、時々しゃ断弁は を開いて間欠的に変素パージを行うなどの処置が とられる。システム起動時は、まず窒素供給管の 上のしゃ断弁OFを開いて系内に窒素を供給し、同 時に改質器(2)のバーナ部(2b)で原燃料を直接燃焼 し(回路は回示せず)、窒素を熱触媒体とした系 内の昇温、いわゆる窒素昇温を行わせる。改質器 (2)を始めとする系内の昇温が完了した後に、窒素 供給管切上のしゃ断弁切を閉じ、原燃料供給管(8) 上のしゃ断弁のを開いて原燃料を導入する。これ により改質反応が開始され発電が行われる。

(発明が解決しようとする課題)

上述した従来の燃料電池発電システムは、シス

素パージのときに吸着した炭化水素をゆっくりと 離脱することの現象に基づくものである。

さて、このように脱硫器(3)内の窒素パージに時 間を要することは、次に述べるとおりいくつかの 不具合をもたらせる。まず一つ目として、 システ ム停止時、窒素パージに伴って脱硫器(3)から排出 される炭化水素がスチームを伴わずにそのまま高 温の改質器(2)の反応部(2a)に導かれると、そこで 炭化水素が分解し改質触媒上にカーボン析出が生 ずる。カーボン析出は、改質触媒の活性を低下さ せたり、圧力損失を増加させるなど改質器(2)の運 転に 策 大 な 悪 影 響 を 及 ほ す 。 従 来 , 脱 硫 器 (3) の 容 積分の窒素パージが完了するまで(数分程度)の 間、水蒸気分離器のからのスチームを併せて供給 することでカーボン折出の防止を図っていたが、 上述の如く脱硫器切からの炭化水素が容積分のパ - ジ終了後も継続して排出されるため、スチーム 停止後にカーボン析出の問題が発生していた。窒 素パージは、可燃ガスを含む全系統の容積分を対 象とするため、脱硫器(3)の容積分のパージ終了後 も 所 要 量 の パー ジ 雑 統 が 必 要 で あ る 。 脱 確 器 30 の 容 積 分 の パー ジ 終 了 後 も ス チーム の 供 給 を 継 統 すれば カー ボン 折 出 の 間 題 は な い が 、 残 存 炭 化 水 素 の 量 に 見 合う 適 正 な ス チーム 量 の 調 整 は 困 難 で ・ス チーム 量が 過 剰 に な れ ば 、 燃 料 電 池 本 体 (1) に 湿 分 の 多 い ガ ス が 供 給 さ れ 燃 料 電 池 本 体 (1) に 対 し 不 都 合 を 招 くといった 間 題 点 が あった。

析出を防止でき、システム起動時の昇温時にカーボン析出を防止できる燃料電池発電システムを得ることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

この発明に係わる燃料電池発電システムは、脱硫器の下波側にしゃ断弁を介して配設された窒素 設備につながる窒素供給管を設けたものである。

また、別の発明に係わる燃料電池発電システムの産業パージ方法は、脱硫器の下流側にしゃ断弁を介して窒素設備につながる窒素供給管を接続し、システムの停止時にしゃ断弁を開いて脱硫器の下流側から改質器の窒素パージを行うようにしたものである。

また、別の発明に係わる燃料電池発電システムの昇温方法は、脱硫器の下流側にしゃ断弁を介して窒素設備につながる窒素供給管を接続し、システムの起動時にしゃ断弁を開いて脱硫器の下流例から改質器へ窒素を供給して改質器の昇温を行うようにしたものである。

(作用)

が必要であり、システム停止に多大の時間がかかること及びその間膨大な窒素を消費するという問題があった。

この発明は上記のような課題を解決するために なされたものであり、システム停止時にカーボン

この発明における燃料電池発電システムは、窒素設備につながる窒素供給管からの窒素をしゃ断弁を介して脱硫器の下流側から供給する。

また、別の発明における燃料電池発電システムの窒素パージ方法は、システムの停止時にしゃ断弁を開いて窒素設備につながる窒素供給管からの窒素を脱硫器の下流側から供給して改質器の窒素パージを行う。

また、別の発明における燃料電池発電システムの昇温方法は、システムの起動時にしゃ断弁を関いて脱硫器の下流側から改質器へ窒素を供給して 改質器の昇温を行う。

(実施例)

以下、この発明の一実施例を第1図に基づいて説明する。第1図において、(1)~(22)は上述した従来システムの構成と同様である。(23)は脱硫器(3)の下流側の原燃料供給管(9)に接続し、窒素設備のからの窒素を供給する窒素供給管、(24)は窒素供給管(23)上に設けられたしゃ断弁、(25)は脱硫器(3)の下流側の原燃料供給管(9)上あって窒素供給

智 (23) の接続点の上流側に配置したしゃ断弁. (26) は脱硫器 (3) としゃ断弁 (25) との間の原燃料供給管 (9) 上に設けた大気放出管. (27) は大気放出管(26) 上に設けたしゃ断弁である。

次に動作について説明する。システム運転中の 動作は上述した第3図で説明した従来技術の動作 と同様である。運転中は原燃料導入の状態にあり、 原燃料供給管(8), (9)上のしゃ断弁(0), (25)は開状 態, 窒素供給管口, (23)上のしゃ断弁口, (24)及 び 大 気 放 出 管 (26) 上 の し ゃ 断 弁 (27) は 閉 の 状 態 で ある。システムが停止すると、原燃料供給管(8)、 (9) 上のしゃ断弁(0), (25) を閉じると同時に、窒素 供給管団, (23)上のしゃ断弁四, (24)を開くとと もに大気放出管(26)上のしゃ断弁(27)を開いて可 燃ガス系統の窒素パージを開始する。即ち、脱硫 器 (3) と、政質器 (2)、燃料電池本体 (1) を含む後波側 の可燃ガス系統を切離して窒素パージを行う。こ れにより、従来技術で問題になった脱碳器3内の 残存炭化水素燃料の改質器(2)への投入、カーボン 析出の可能性が全くなくなる。窒素パージ開始後、

()

また、システム停止時の窒素パージの別実施例 として、脱硫器(3)の容積分の窒素パージを従来技 術のとおり行った後に、脱硫器(3)の下流倒からの 窒素パージに切替える方法がある。この場合、大 気 放 出 管 (26) と し ゃ 断 弁 (27) は 不 要 で あ る 。 シ ス テム停止時に先ず原燃料供給管(8)上のしゃ断弁(0) を閉じ、窒素供給管は上のしゃ断弁のを開いて脱 破器(3)の上流側より窒素パージを行う。このとき。 脱硫器 (3) 内の炭化水素燃料が改質器 (2) に供給され るため、スチームを併せて供給し、改質器(2)での カーボン折出を防止する。脱硫器(3)の容積分の窒 素パージが終了すれば、 しゃ 断弁回を閉じ、しゃ 断弁(24)を開いて、脱硫器(3)の下流側からの窒素 パージに切替え、その後スチームを停止する。脱 硫器(3)の下波側からの窒素パージは、下波側か年 ガス系統容積の数倍分の量でよく、短時間で終了 する。 しゃ 断弁 04 , (24)の 切替え後は脱硫器 (3)の 窒素パージは行われず、 脱硫触媒に吸着した分の 炭化水素燃料は残るが、上述の実施例と同様の理 由で安全上の問題はない。この実施例では原燃料

脱硫器(3)内の炭化水素燃料が改質器(2)へ供給され ることがないから、水蒸気分離器(5)からのスチー ム供給はすぐに停止してよい。従来技術のように 脱硫器(3)から炭化水素燃料が排出されることはな いから、改質器(2)、燃料電池本体(1)を含む後流側 の可燃ガス系統の窒素パージは、系統容積の数倍 分の量で十分であり、短時間(例えば+数分程度) で終了する。脱硫器(3)の窒素パージは、窒素供給 管図より行われ、排出ガスは大気放出管(26)を経 て大気へ放出される。やはり、脱硫触媒への炭化 水素燃料の吸着により、長時間にわたり炭化水素 燃料が排出されるが、脱硫器(3) はもともと常温動 作であり、また窒素雰囲気であることから多少の 可燃ガスを残しても安全上何等問題はない。した がって、脱硫触媒への吸着分まで可燃ガスを追い 出す必要はなく、脱硫器(3)内の空間容積分の窒素 パージを行えば十分であり、短時間で窒素パージ は終了する。このような方法により、改質器口で カーボン析出を生することなく、短時間で効果的 に容素パージを行うことができる。

供給管(9) 上のしゃ断弁(27) はなくてもよいが、脱職器(3) 内の吸着可燃ガスの後流側への拡散移動を助ぐために設置した方が望ましい。この場合・しゃ断弁(24) を開くと同時にしゃ断弁(25) を閉じ、以後システム停止中はしゃ断弁(25) を閉じたまとしておく。この実施例においても改質器(2) でカーボン析出を生ずることができる。

 置しても安全上の問題はない。この場合も、上述した各実施例と同様の効果を奏する。尚、第 1 図の実施例では、窒素供給管(23)を脱硫器(3)とエジェクタ(4)の下流側の混合を示したが、これをエジェクタ(4)の下流側の混合がス供給管吗上に接続してもよく、上記実施例と同様の効果を奏する。

また、別の発明であるシステム起動時の昇温が洗を第2図に基づいて説明する。第2図において説明する。第2図において成明する。第2図において成ける。第2図において成明なおいた従来シスを側の原燃料は設備のからの変素性給管のの原燃料を設備のからの変素性給を変素がある。システスを側が変素を供給する。システスを側がからの変素を保給する。システスを側が上に、しまりの変素を供給する。シストので変素を保給する。シストの関連を関する。シストの関連を関する。シストの関連を関する。シストの関連を表が関する。シストの関連を表が明確である。シストの関連を表が関する。といるの変素性給とが行いないの変素性給と可能を表がある。シストの関連を表が関する。シストの変素性給と可能を表がある。シストの変素性給とである。シストの変素性給とである。シストの変素性給とである。シストの変素性格とである。シストの変素性格とである。シストの変素性格とである。シストの変素性格とである。シストの変素性格とである。シストの変素性格とである。シストの変素性格とである。

また、別の発明は、脱硫器の下流側にしゃ断弁を介して窒素設備につながる窒素供給管を接続し、システムの停止時にしゃ断弁を開いて脱硫器の下流側から改質器の窒素パージを行うようにしたので、カーボン折出を生ずることなく短時間で効果的な窒素パージが行える燃料電池発電システムの窒素パージ方法を得ることができる。

さらに、別の発明は、脱硫器の下流側にしゃ断弁を介して窒素設備につながる窒素供給管を接続し、システムの起動時にしゃ断弁を開いて脱硫器の下流側から改質器へ窒素を供給して改質器の昇温を行うようにしたので、カーボン析出を生ずることなく短時間で効果的な昇温を行える燃料電池発電システムの昇温方法を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

 $(\ \)$

第1図はこの発明の一実施例による燃料電池発電システム及びその窒素パージ方法を示す系統図、第2図は別の発明による燃料電池発電システムの昇温方法を示す系統図、第3図は従来の燃料電池発電システムを示す系統図、第4図は従来の窒素

改質器(2)のバーナ部(2b)で原燃料を燃焼させて (回路は図示せず)系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の昇温を行う。系内の射け、で原燃料を導入する。尚、この発明における窒素供給管(28)としゃ断弁(24)と東和ではいことは勿論のことである。また、第2図の実施例では、窒素供給管(28)を脱硫器(3)とエジェクタ(4)との間の原燃料供給管(9)上に接続する例を示したが、これをエジェクタ(4)の下渡側の混合がス供給管(9)上に接続してもよく、上記実施例と同様の効果を奏する。

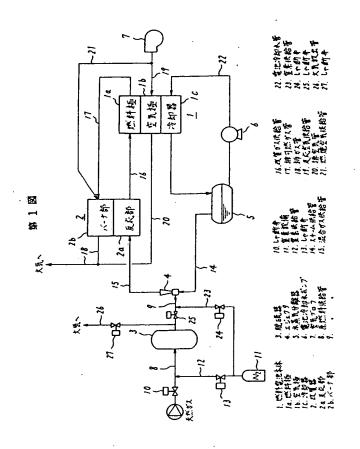
(発明の効果)

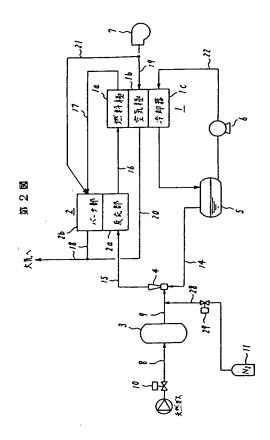
以上のように、この発明によれば、脱硫器の下流倒にしゃ断弁を介して配設された窒素設備につながる窒素供給管を設け、窒素供給管からの窒素をしゃ断弁を介して脱硫器の下流側から供給するようにしたので、短時間で効果的な窒素供給が行える燃料電池発電システムを得ることができる。

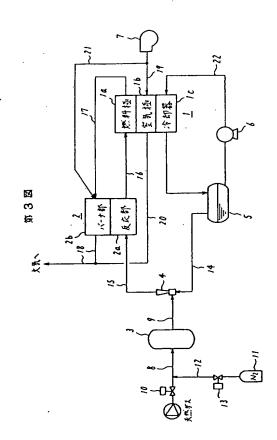
パージの特性を示す特性図である。

図において、 (1) は燃料電池本体、 (2) は改質器、 (3) は脱硫器、 00 は窒素設備、 (23) は窒素供給管、 (24) はしゃ断弁、 (28) は窒素供給管、 (29) はしゃ 断弁である。

尚、図中同一符号は同一または相当部分を示す。 代理人 大 岩 増 雄







()

